

BREVET D'INVENTION

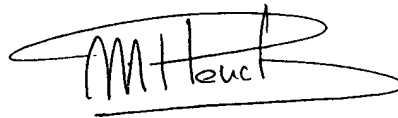
CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **26 AOUT 1999**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

21 SEP. 1998

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

98 11733 -

DATE DE DÉPÔT

21 SEP. 1998

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Madame Patricia CHOSSON
Département Propriété Industrielle
4/8 Cours Michelet
92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande
de brevet européen

☐ demande initiale

☐ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent

03663

références du correspondant

PC/NB - AM 1376 01 49 00 73 59

numéro de téléphone

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

PROCEDE DE PREPARATION DE LACTAMES A PARTIR DES CYCLOALCANONE OXIMES CORRESPONDANTES

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

3 1 9 6 3 2 7 9 0

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

ELF ATOCHEM S.A.

Forme juridique

Nationalité (s) FRANCAISE

Adresse (s) complète (s)

4/8 Cours Michelet
La Défense 10
92800 PUTEAUX

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

P. Chosson
Patricia CHOSSON

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 09

Tél. 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 53 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 11733

TITRE DE L'INVENTION : PROCÉDE DE PREPARATION DE LACTAMES A PARTIR DE CYCLOALCANONE
OXIMES CORRESPONDANTES

LE(S) SOUSSIGNÉ(S) ELF ATOCHEM S.A.
4/8 Cours Michelet
La Défense 10
92800 PUTEAUX

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

Jean OLLIVIER
Croix de Busy
64260 ARUDY

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

21 Septembre 1998

P. Chossy
Patricia CHOSSON

DESCRIPTION

La présente invention se rapporte à la préparation de lactames qui sont utilisés comme monomères de base des polyamides. Plus précisément, elle concerne
5 un procédé de préparation de lactames à partir des cycloalcanone oximes correspondantes par transposition selon la réaction de Beckmann dans lequel on utilise l'acide méthanesulfonique.

La réaction de transposition selon Beckmann qui consiste à convertir des cétoximes en amides substitués correspondants au moyen de réactifs acides est
10 connue depuis fort longtemps.

Cette réaction est mise à profit pour la production industrielle de lactames à partir de cétoximes cycliques, plus particulièrement pour former le caprolactame et le lauryllactame qui sont les monomères de base des polyamides 6 et 12 respectivement.

15 Pour effectuer la transposition de Beckmann, on a proposé d'utiliser différents réactifs acides.

On a décrit l'utilisation d'acide sulfurique seul (voir DE-B-15 45 653 et FR-A-2 417 501) ou en mélange avec de l'acide trifluoroacétique (voir JP-A-51034185) ou du trioxyde de soufre et de l'acide chlorosulfonique (voir JP-A-57031660).

20 On a proposé d'employer l'acide phosphorique (voir CH-A-530402 et JP-A-62149665) ou l'acide polyphosphorique (voir DE-B-1 545 617).

On a aussi décrit l'usage d'acide acétique (voir CH-A-394212), d'un mélange d'acide acétique et d'acide cyanurique (voir JP-B-71023740), d'un mélange d'acide acétique et d'acétone (voir JP-A-51004163), d'un mélange d'acide acétique, d'acé-
25 tone et d'un catalyseur fluoré (voir JP-A-51004164) et d'un mélange d'acide acétique ou d'anhydride acétique et d'acide fluorhydrique (voir US-A-3 609 142).

Enfin, on a proposé d'utiliser de l'acide chlorhydrique conjointement avec un solvant organique polaire (voir DE-A-1620478) ou avec un catalyseur, par exemple un sel métallique (voir US-A-3 904 608) ou un mélange de silice et d'alumine.

30 L'acide le plus largement employé sur le plan industriel est de loin l'acide sulfurique. Ce dernier n'est cependant pas exempt d'inconvénients.

Il est connu que, dans les conditions de température de la transposition (supérieure à 135°C), l'acide sulfurique est un facteur favorisant l'apparition de réactions parasites d'hydrolyse. Cette hydrolyse se produit sur la cycloalcanone oxime de départ qu'elle transforme en cétone d'une part, et sur le lactame final qu'elle convertit en acide aminé, d'autre part. Il en résulte une diminution de la
35 production de lactame et des difficultés supplémentaires dans les étapes subséquentes de séparation et de purification du lactame.

Lorsque l'oxime à traiter renferme un solvant chloré résiduel venant de l'étape précédente, comme c'est notamment le cas lorsqu'on procède par photonitrosation de cycloalcane, deux réactions parasites apparaissent.

5 La première réaction induit une décomposition partielle de l'acide sulfurique avec libération de dioxyde de soufre. Au cours des différentes opérations de recyclage de la phase organique contenant le cycloalcane n'ayant pas réagi, la teneur en dioxyde de soufre augmente ce qui a pour effet de ralentir la réaction de photonitrosation.

10 La deuxième réaction parasite provoque une décomposition du solvant chloré résiduel en phosgène toxique pour l'homme.

Enfin, tous les effluents contenant de l'acide sulfurique générés par le procédé industriel ne peuvent être recyclés qu'au prix d'un traitement long, difficile et coûteux.

15 Il a maintenant été trouvé que l'on peut pallier les inconvénients précités, et contribuer ainsi à améliorer la rentabilité de l'installation industrielle, en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide méthanesulfonique.

20 L'invention a donc pour objet un nouveau procédé de préparation de lactames contenant 6 à 12 atomes de carbone à partir des cycloalcanone oximes correspondantes par transposition selon la réaction de Beckmann, ce procédé étant caractérisé en ce que l'acide mis en oeuvre est l'acide méthanesulfonique.

La transposition de Beckmann est généralement mise en oeuvre dans un réacteur opérant à chaud et sous une agitation vigoureuse.

25 La cycloalcanone oxime est généralement introduite dans le réacteur sous la forme d'une solution contenant 10 à 40 % en poids d'oxime, de préférence 25 à 35 %, dans l'acide méthanesulfonique.

30 Pour des raisons évidentes de sécurité liées à la très forte exothermicité de la réaction, on préfère introduire la solution d'oxime dans un réacteur qui contient un volume adéquat d'acide méthane sulfonique maintenu à la température requise pour la effectuer la transposition. Ce volume peut, comme le sait l'homme du métier, varier dans une large mesure selon que la réaction est mise en oeuvre de manière continue ou discontinue.

Le titre pondéral de l'acide méthanesulfonique est généralement compris entre 70 et 90 %, de préférence 95 et 99 %.

35 On procède en général à une température comprise entre 120 et 180°C, de préférence 140 et 160°C, et pendant une durée telle que le temps de séjour dans le réacteur varie de 2 minutes à 1 heure, de préférence 15 à 30 minutes.

La transposition est mise en oeuvre sous une agitation vigoureuse. Dans la présente invention, l'expression "agitation vigoureuse" s'entend d'une agitation

présentant un nombre de Reynolds (Re) supérieur à 10000, calculé selon la formule :

$$Re = l^2 n \rho / \mu$$

dans laquelle

5 l est le diamètre de l'élément d'agitation

n est le nombre de tours par seconde

ρ est la masse volumique du milieu réactionnel

μ est la viscosité du milieu réactionnel.

10 A l'issue de la réaction, on récupère le lactame dans l'acide méthanesulfonique. Cette solution est généralement soumise à une ou plusieurs étapes de séparation et de purification bien connues de l'homme du métier. L'acide méthanesulfonique récupéré peut facilement être purifié, par exemple par simple distillation, afin qu'on puisse le recycler dans le procédé.

Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention.

15

EXEMPLE 1

20 A 100 g d'acide méthanesulfonique à 90 % en poids, maintenu à 120°C et sous agitation (Re > 10000), on ajoute en 1 heure 231 g d'une solution contenant 31 % en poids de l'oxime de la cyclododécanone (0,363 mole) dans de l'acide méthanesulfonique. Le milieu réactionnel est porté à 135-140°C pendant 1 heure pour parachever la transposition.

A la fin de la réaction, on récupère 70,9 g de lauryllactame (rendement : 99 %). On ne trouve pas trace d'acide aminé résultant de l'hydrolyse du lauryllactame.

25

EXEMPLE 2 (COMPARATIF)

A 100 g d'acide sulfurique à 98 % en poids, maintenu à 120°C et sous agitation (Re > 10000), on ajoute en une heure 250 g d'une solution contenant 30 % en poids d'oxime de la cyclododécanone (0,38 mole) dans l'acide sulfurique.

30 Après 1 heure de réaction à 135-140°C, on récupère 73,12 g de lauryllactame (rendement : 97,5 %).

Le milieu réactionnel contient en outre 1,125 g de cyclododécanone et 0,75 g d'acide amino-12 dodécanoïque.

35 On produit 1,44 g de dioxyde de soufre. Les gaz de transposition contiennent du phosgène.

EXEMPLE 3

5 A 100 g d'acide méthanesulfonique à 90 % en poids, maintenu à 120°C et sous agitation ($Re > 10000$), on ajoute en 1 heure 225 g d'une solution contenant 35 % en poids de l'oxime de la cyclohexanone (0,697 mole) dans l'acide méthanesulfonique. Le milieu réactionnel est porté à 135-140°C pendant 1 heure pour parachever la transposition.

A la fin de la réaction, on récupère 77,96 g de caprolactame (rendement : 99 %). On ne trouve pas trace d'acide aminé résultant de l'hydrolyse du caprolactame.

10

EXEMPLE 4 (COMPARATIF)

15 A 100 g d'acide sulfurique à 98 % en poids, maintenu à 120°C et sous agitation ($Re > 10000$), on ajoute en une heure 228 g d'une solution contenant 35 % en poids d'oxime de la cyclohexanone (0,706 mole) dans l'acide sulfurique.

Après 1 heure de réaction à 135-140°C, on récupère 78,2 g de caprolactame (rendement : 98 %).

Le milieu réactionnel contient en outre 1,125 g de cyclododécanone et 0,75 g d'acide amino-12 dodécanoïque.

20

On produit 1,4 g de dioxyde de soufre. Les gaz de transposition contiennent 20 ppm de phosgène.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de lactames contenant 6 à 12 atomes de carbone à partir des oximes de cycloalcanone correspondantes par transposition selon la
5 réaction de Beckmann en présence d'acide, caractérisé en ce qu'on utilise l'acide méthanesulfonique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise l'oxime
10 de cycloalcanone sous la forme d'une solution contenant 10 à 40 % en poids d'oxime dans l'acide méthanesulfonique.

3. Procédé selon la revendications 2, caractérisé en ce que la solution
contient 25 à 35 % en poids d'oxime.

15 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le titre pondéral de l'acide méthanesulfonique est compris entre 70 et 90 %.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on
opère à une température comprise entre 120 et 180°C.
20

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on
opère sous une agitation présentant un nombre de Reynolds supérieur à 10000.

Applicant : Jean OLLIVIER

Filed : September 21, 1999

For: PROCESS FOR THE PREPARATION OF LACTAMS
FROM THE CORRESPONDING CYCLOALKANONE
OXIMES

MILLEN, WHITE, ZELANO & BRANIGAN, P.C.